

Docket No.: **300602004500**  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Woo Y. LEE et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Filed: March 12, 2004

Art Unit: Not Yet Assigned

For: METHOD FOR FABRICATING Bi THIN FILM Examiner: Not Yet Assigned  
AND DEVICE USING THE SAME

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
KOREA	16173/2003	March 14, 2003

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: March 12, 2004

Respectfully submitted,

By 

Raj S. Dave

Registration No.: 42,465

MORRISON & FOERSTER LLP

1650 Tysons Blvd, Suite 300

McLean, Virginia 22102

(703) 760-7755



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0016173  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 14일  
Date of Application MAR 14, 2003

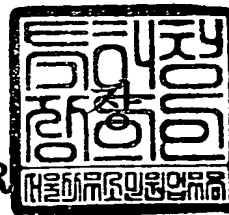
출원인 : 한국과학기술연구원  
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 12 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.03.14
【국제특허분류】	G11B 5/39
【발명의 명칭】	B i 박막 제조방법 및 B i 박막을 이용한 소자
【발명의 영문명칭】	GROWING METHOD FOR Bi THIN FILM AND Bi BASED DEVICE
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	박장원
【대리인코드】	9-1998-000202-3
【포괄위임등록번호】	2003-011757-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이우영
【성명의 영문표기】	LEE, Woo Young
【주민등록번호】	630902-1231721
【우편번호】	136-865
【주소】	서울특별시 성북구 하월곡2동 39-1 KIST아파트 A동 302호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신경호
【성명의 영문표기】	SHIN, Kyung Ho
【주민등록번호】	571127-1345459
【우편번호】	139-230
【주소】	서울특별시 노원구 하계동 256-5 동성아파트 4동 1204호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	한석희
【성명의 영문표기】	HAN, Suk Hee

【주민등록번호】	570814-1038021
【우편번호】	139-790
【주소】	서울특별시 노원구 중계1동 360-15 건영3차아파트 310동 1504호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장준연
【성명의 영문표기】	CHANG, Joon Yeon
【주민등록번호】	650810-1273522
【우편번호】	143-900
【주소】	서울특별시 광진구 중곡3동 174-157
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김희중
【성명의 영문표기】	KIM, Hi Jung
【주민등록번호】	541226-1406018
【우편번호】	137-040
【주소】	서울특별시 서초구 반포동 2-1 신반포아파트 6동 101호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김달영
【성명의 영문표기】	KIM, Dal Young
【주민등록번호】	690114-1019311
【우편번호】	411-360
【주소】	경기도 고양시 일산구 백석동 백송마을 건영빌라 1004동 205호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이관희
【성명의 영문표기】	LEE, Kwan Hyi
【주민등록번호】	730427-1235121
【우편번호】	412-160
【주소】	경기도 고양시 덕양구 화전동 203-177 4/4
【국적】	KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 이경일  
**【성명의 영문표기】** LEE,Kyoung II  
**【주민등록번호】** 740121-1023214  
**【우편번호】** 449-912  
**【주소】** 경기도 용인시 구성면 마북리 연원마을 벽산아파트 122동 501호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 전민홍  
**【성명의 영문표기】** JEUN,Min Hong  
**【주민등록번호】** 760306-1173211  
**【우편번호】** 480-848  
**【주소】** 경기도 의정부시 의정부2동 433-22  
**【국적】** KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의  
 한 출원심사 를 청구합니다. 대리인  
 박장원 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	20 면	29,000 원
<b>【가산출원료】</b>	3 면	3,000 원
<b>【우선권주장료】</b>	0 건	0 원
<b>【심사청구료】</b>	12 항	493,000 원
<b>【합계】</b>		525,000 원
<b>【감면사유】</b>	정부출연연구기관	
<b>【감면후 수수료】</b>		262,500 원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 상온에서 큰 자기저항을 갖는 반금속 Bi 박막과 이를 이용한 스핀트로닉스 소자의 제조에 관한 것이다. 본 발명의 Bi 박막은 전기도금법과 스퍼터링법에 의하여 제조할 수 있으며, 상온에서 매우 큰 자기저항의 특성을 보이므로 다양한 스핀전자소자로 응용될수 있다.

**【대표도】**

도 4

**【색인어】**

반금속 Bi, 자기저항, 스핀트로닉스, 전기도금법, 스퍼터링법

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

B i 박막 제조방법 및 B i 박막을 이용한 소자{GROWING METHOD FOR Bi THIN FILM AND Bi BASED DEVICE}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 전기도금법(electrodeposition)을 이용한 Bi 박막 제조에 관한 간략한 모식도.

도 2는 전기도금된 Bi 박막에 대한 열처리 전후의 x-ray 회절 패턴.

도 3은 전기도금법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 4 K에서 측정한 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여주는 그래프.

도 4는 전기도금법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 상온에서 측정한 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여주는 그래프.

도 5는 스퍼터링법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 4 K에서 측정한 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여주는 그래프.

도 6은 스퍼터링법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 상온에서 측정한 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여주는 그래프.

도 7은 전기도금법으로 제조된 Bi 박막의 두께에 따른 자기저항의 변화를 보여주는 그래프.

도 8은 전기도금법으로 제작된 20  $\mu\text{m}$  두께의 Bi 박막에 대하여 외부자계를 수직(perpendicular), 횡단(transverse), 평행(longitudinal)의 3가지 방향으로 각각 인가하였을 경우에 각각의 자계 방향에 따른 자기저항의 변화를 보여주는 그래프.

도 9는 본 발명의 전기도금법과 스퍼터링법으로 제조된 Bi 박막으로 이용한 자계센서의 구조를 보여주는 단면도.

도 10은 본 발명의 전기도금법과 스퍼터링법으로 제조된 Bi 박막으로 이용한 스핀분극 전계효과 트랜지스터(spin-polarized field effect transistor, spin FET)의 구조를 보여주는 단면도.

#### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <11> 본 발명은 Bi 박막 제조방법에 관한 것으로, 특히 전기도금법 또는 스퍼터링에 의하여 제조된 양질의 Bi 박막 및 이용한 스핀전자소자에 관한 것이다.
- <12> 최근까지 고유의 물리적 특성과 스핀트로닉스 소자로의 응용가능성으로 인해 자성금속으로 구성된 박막 및 다층막에서 발견되는 자기저항(magnetoresistance, MR) 효과에 관한 활발한 연구가 이루어져 왔다. 지금까지 알려진 MR 효과중 먼저 강자성 금속 및 합금에서 볼 수 있는 이방성 자기저항(anisotropic MR, AMR)을 꼽을 수 있다. 강자성 금속의 자화(magnetization, M) 방향과 금속내 전류 방향이 이루는 각도에 의존하는 AMR 효과는 2 % 미만의 비교적 작은 MR 비에도 불구하고 수 년 전까지 하드디스크 등의 재생헤드와 저자장용(low-field) 센서로서 널리 이용되어 왔다. 특히 재생헤드는 1988년에 발견된 강자성 금속과 상자성 금속의 적층구조에서 일어나는 거대자기저항 (giant mangnetoresistance, GMR) 현상을 이용한 것이다.
- <13> 거대자기저항 현상은 Fe/Cr 다층박막에서 처음으로 발견되었으며, 이는 초고진공 (ultrahigh vacuum, UHV) 기술이 진보함에 따라 결함이 없는 균일한 나노두께 (1 nm이하)의 다층박막 제조



가 가능하였기 때문이었다. 이 GMR 효과는 AMR 효과에 비해 월등히 큰 수십 % 이상의 MR비로 인해 전 세계적으로 활발한 연구가 이뤄졌다. 그러나, 인접한 자성층의 상대적인 자화방향에 따라 저항이 변하게 되는 다층막 구조의 경우, 자성층간의 매우 강한 자기적 결합(coupling)으로 인해 상당히 큰 인가자장이 필요하다는 응용상의 한계를 가지고 있었다.

<14> 거대자기저항 현상이 실제 소자에 응용되기 시작한 것은 두 강자성 금속층 사이에 Cu 등의 비자성 금속층을 삽입하여 각 자성층의 자화가 독립적으로 자유롭게 거동할 수 있는 스핀-밸브(spin-valve) 구조가 개발되면서부터 이다. 스핀-밸브 구조의 경우, 삽입된 비자성 금속층의 두께가 충분히 두꺼워 인접한 두 강자성 금속층간의 자기적 결합을 없애 수 0e 정도로 매우 작은 외부 자계에도 민감하게 반응할 수 있다는 장점이 있다. 이 밖에도 망가나이트(manganite, e.g., La-Ca-Mn-O) 등에서 나타나는 초거대자기저항(colossal MR, CMR) 효과가 있으나, 매우 큰 인가자계가 필요하고 저온영역에 한해 구동된다는 단점으로 인해 자계센서 등으로 소자화하는데 문제점을 가지고 있다.

<15> 자기저항비의 크기는 다소 차이가 있더라도 모든 금속 및 합금계에서 나타나는 현상으로 일반적인 MR(ordinary MR, OMR) 효과가 있다. 이는 자기저항 효과 가운데 가장 단순한 것으로 볼 수 있으며, 물질 내부의 캐리어(carrier)가 외부 자계의 영향으로 로렌츠 힘을 받아 발생하는 이동경로의 변화로 인해 나타나는 효과이다. Cu, Au 등과 같은 일반적인 금속의 경우는 OMR비의 크기가 무시할 수 있을 정도로 매우 작지만 반금속성(semimetallic)의 비스무스(Bi)와 같은 몇몇의 물질에서는 각기 고유의 전자기적 특성으로 인해 일련의 GMR 효과보다도 자기저항 효과가 큰 특성이 일부 보고되었다.

<16> Bi의 경우 낮은 캐리어 농도와 일반 금속에 비해 100 분의 1 수준으로 매우 작은 유효 질량을 가지고 있는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라, 벌크(bulk) 형태의 단결정(single crystal) Bi

의 경우 100  $\mu\text{m}$  이상으로 매우 긴 평균 자유 행정을 갖는다고 보고되었다. 이와 같이, Bi는 고유의 독특한 전기적 특성으로 인해 전송 특성(transport property)에 관한 연구에 많이 이용되어 왔으며, 우수한 OMR 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. Bi의 특성은 그 결정구조에 따라서 크게 달라지게 되며, 결과적으로 OMR 효과를 나타내는데 있어 가장 중요하다. Bi 고유의 물성 연구와 더불어 실제 소자로의 응용적인 면을 고려해 볼 때, 벌크형태가 아니면서도 보다 우수한 특성을 나타내는 양질의 Bi 박막(Thin film)을 제조하는 것은 필수적이다. 그러나, 양질의 Bi 박막을 제작하는 것은 비교적 어려운 것으로 알려져 있으며, 최근들어  $\text{BaF}_2$  기판위에 MBE(molecular beam epitaxy)를 이용하여 제작에 성공한 것이 보고되었다. 일반적으로 MBE에 의한 증착속도는 0.1 - 1 nm/min로 스퍼터의 10 - 100 nm/min에 비하여 매우 느리며,  $\text{BaF}_2$  기판은 Bi와 유사한 격자 파라미터(lattice parameter)의 결정구조를 가지므로 에피택시 성장이 가능하기 때문에 Bi 박막 성장에 기판으로 선택되었지만, 이렇게 성장된 박막은 저온 특성만 우수할 뿐이어서, 종래 기술은 성장속도 및 제조단가 등에서 실용적이지 못한 것으로 평가되고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <17> 본 발명은 상기한 현안을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 상온에서 자기저항이 큰 특성을 갖는 양질의 Bi 박막의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <18> 또한, 본 발명의 목적은 상온 자기저항 현상을 이용한 다양한 스핀전자소자를 제공하는 것이다.
- <19> 기타, 본 발명의 목적 및 특징은 이하의 상세한 설명 및 특허청구범위에서 더욱 명확하게 나타날 것이다.

## 【발명의 구성 및 작용】

- <20>      상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상온에서 자기저항 특성을 갖는 Bi를 원하는 두께의 박막형태로 제조하는 방법을 제공한다.
- <21>      구체적으로 본 발명은 상온에서 Bi 용액에 1 - 100 mA 범위의 전류를 인가하여 기판에 전기도금에 의하여 Bi 박막을 형성하는 Bi 박막 제조방법을 제공한다. 또한, 진공챔버 내에서 스퍼터링(sputtering)에 의하여 기판에 Bi 박막을 형성하는 것을 특징으로하는 Bi 박막 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 0.1 - 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 범위의 증착율로 Bi 박막의 제조가 가능하다.
- <22>      전기도금에 의한 Bi 박막은 성막속도가 매우 빠르며, 특히 스퍼터링에 의한 Bi 박막은 그 두께의 정밀한 제어가 용이하였다. Bi의 경우 그 특성이 결정구조에 따라 민감하게 변화하므로 보다 우수한 특성을 갖는 Bi 박막의 결정구조 제어를 위해 후속적인 열처리 공정을 수행하였다.
- <23>      이렇게 제조된 Bi 박막은 후속적인 미세패터닝 공정이 용이하며, 기존의 자성금속을 이용하여 원하는 구조의 소자를 구현할 수 있으며, 특히, 자기 센서 및 스핀주입소자 등과 같은 스핀전자소자로의 응용이 가능하다.
- <24>      이하, 실시예 및 제조된 Bi 박막의 특성 평가를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- <25>      먼저, 전기도금에 의하여 Bi 박막을 제조하였다. 도 1은 전기도금법(electrodeposition)을 이용한 Bi 박막 제조에 관한 간략한 모식도이다. 기판(11)은 열산화된 3인치 실리콘 웨이퍼를 11.5 mm×11.5 mm 크기의 칩(chip) 형태로 잘라서 사용하였다. 우선 전

극(working electrode)으로 사용할 Pt 하부층(underlayer)(미도시)을 직류 마그네트론 스퍼터링 장치(DC magnetron sputtering system)를 사용하여 100 Å의 두께로 기판상에 증착을 하였으며, 상대전극(counter electrode)(13)으로는 C(Carbon)을 사용하였다. 용액(solution)은 초순수에 Bi(bismuth nitrate pentahydrate), 칼륨 수산화물(potassium hydroxide), 타르타르산(L(+)-tartaric acid), 글리세롤(glycerol) 및 질산(nitric acid)을 첨가하여 제조된 Bi 용액( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )을 사용하였다. 전기도금은 상온에서 실시하였으며 Bi 박막(12)의 면적은 5 mm × 5 mm로 하였고 10 mA의 전류밀도를 인가하여 0.44  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착율을 유지하면서 전기도금하였다. 또한 보다 균일한 도금을 위하여 교반기(stirrer)를 사용하였다.

<26> 본 실시예에서는 실리콘 기판을 사용하였지만, 본 발명은 이에 제한되지 않으며, 또한 Bi 용액도 상기 실시예에서 사용된 것 이외에 다양한 변형이 가능함은 물론이다.

<27> 또한, 스퍼터링에 의하여 Bi박막을 제조하였다. 스퍼터링법(sputtering system)을 이용한 Bi 박막 제작시 기판은 전기도금법에서 사용한 것과 동일한 것을 사용하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하였어 초기진공도는  $5 \times 10^{-8}$  Torr 이하로 유지하였고, 증착시 진공도는 2 mTorr 를 유지하였다. 또한 박막의 높은 표면 평활도를 유지하기 위해 타겟-기판간 거리는 10 cm로 하였다. 증착속도는 1.0  $\mu\text{m}/\text{min}$  수준을 유지하였으며, 증착된 Bi 박막의 넓이는 3 mm × 6 mm 가 되도록 제작하였다.

<28> 제조된 Bi 박막을 진공중에서 열처리하였다. Bi의 비교적 낮은 녹는점(271.4 °C)을 고려하여 250 - 270 °C 의 온도에서 수시간 동안 수행하였다. 단결정을 만들기 위해 녹는점 보다 낮은 온도에서 가능한한 장시간 하는 것이 바람직하며, 본 발명에서는 6 - 24시간 또는 그 이상의 열처리를 수행하였다.

- <29> 제작된 Bi 박막의 전기적 특성 및 자기저항 특성은 일반적인 4-단자법(4-point probe method)를 이용하여 측정하였다. 측정시 외부자계는 9 T 까지 인가하였고, 4 K ~ 300 K의 온도범위에 걸쳐 측정하였다. 또한, 인가자계의 방향에 따른 저항변화를 알아보기 위해서 전류와 자장의 방향을 수직(perpendicular), 횡단(transverse), 평행(longitudinal)으로 변화시켜 측정하였다. Bi 박막의 표면 및 내부 결정 구조 분석을 위하여 XRD (x-ray diffraction), SEM (scanning electron microscope), AFM (atomic force microscope)을 사용하였다.
- <30> 도 2는 전기도금된 Bi 박막에 대한 열처리 전후의 x-ray 회절 패턴을 보여준다. 수십 마이크로미터 이하의 얇은 Bi 박막의 경우 결정립의 크기와 결정구조에 의해 그 특성이 민감하게 변화한다. Bi 내부에서 캐리어가 이동할때 결정립계(grain boundary)면에서의 산란(scattering) 정도에 따라 OMR 효과가 변화하게 되므로 보다 큰 결정립의 다결정(polycrystalline) 구조 또는 단결정(single-crystal) 구조를 갖는 것이 바람직하다. 열처리 전의 x-ray 회절 패턴은 전형적인 다결정이다. 반면 268 °C에서 8시간 동안 진공중 열처리를 수행한 후의 x-ray 패턴을 살펴보면 (003), (006) 그리고 (009) 피크가 크게 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. (003)(006)(009)의 피크가 증가하는 것은 단결정으로 성장하는 것을 의미한다. 따라서, 녹는점에 가까운 온도에서의 열처리를 통해, 다결정 구조에서 단결정 구조로의 변화가 일어나고 있는 것으로 해석된다.
- <31> 도 3은 전기도금법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 4 K에서 측정한 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여준다. 인가자계에 따라 준-직선(quasi-linear)형태의 양의 자기저항 (positive MR) 거동을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 열처리 전 시료의 경우에는 9 T 까지 자계를 인가하였을 경우에 5,200%의 자기저

항비를 나타내었고, 열처리를 수행한 시료의 경우에는 최대 80,000%의 자기저항비를 나타내고 있다.

<32> 여기서, 자기 저항비는 다음과 같다.

$$\text{MR ratio}(\%) = \{R(H) - R(0)\} / R(0) \times 100$$

<34> (R(H)는 자계 인가시 자기저항, R(0)는 자계 비인가시의 자기저항)

<35> 열처리후 자기저항 특성이 크게 향상되는 것은 열처리를 통한 결정구조의 변화에서 기인한 것으로 생각되어진다. 이것은 측정온도가 4 K로 매우 낮아서 외부에서 유입된 열에너지가 거의 없다고 생각할 수 있으므로 이때 얻어지는 자기저항비의 차이는 주로 결정립 계면에서의 산란 현상의 차이에 의존하는 것으로 볼 수 있다. 즉 열처리전 시료가 열처리후의 시료에 비해서 자기저항이 크게 낮은 것은 열처리전 시료가 다결정구조를 띠고 있으며 결정계면에서의 산란이 크게 일어나 Bi 내의 스핀들이 인가된 외부자계에 대해서 충분히 같은 방향으로 나열되지 못하는 것에서 기인하는 것이다. 반면에 열처리 공정을 거치게 되면 결정립성장(grain growth)이 일어나게 되면서 조직 경계면에서의 산란현상이 현저하게 줄어들게 되어 결과적으로 자기저항 효과가 증대되는 것으로 보여진다.

<36> 도 4는 전기도금법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 상온 측정된 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여준다. 열처리 전의 시료의 경우 자기저항비가 최대 560 % (H = 9T)를 나타내었고, 열처리를 한 시료의 경우에는 590 %를 나타내었다. 상온에서의 MR 비는 4 K에서 측정한 결과와는 상당히 큰 차이를 보이고 있으며, 주목할 만 한 것은 4 K에서 측정했을 경우와 달리 열처리 전후의 시료에 대하여 자기저항의 차이가 현저히 작아졌다는 것이다. 이 같은 결과를 통해 실온에서 Bi 박막의 자기저항

효과에 영향을 미치는 또 다른 요인이 있음을 알 수 있으며, 4 K에서 측정했을 경우 나타나는 결정구조에 의한 조직경계면 산란과는 달리 유입된 열에너지에 기인한 격자진동(lattice vibration)에 의해서 전자의 평균 자유 행정이 크게 작아진 것으로 볼 수 있다. 비록 저온영역에서 나타나는 자기저항 효과에 비해 현저히 감소하였지만, 상온에서의 자기저항비가 590 % 로 기존에 보고된 거대자기저항 효과보다 우수하며 실제 소자로의 응용 면에 있어 매우 고무적이다.

<37> 도 5는 스퍼터링법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 4 K에서 측정한 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여준다. 전기도금법으로 제작된 시료와 마찬가지로 열처리 전의 경우에는 기존에 보고된 결과와 같이 매우 미미한 자기저항 효과를 보인다. 열처리후 시료의 자기저항비는 약 30,000 % ( $H = 9T$ )로 열처리전에 비해 크게 향상되었으나, 전기도금법을 통해 제작한 Bi 박막에 비해 작다. 이러한 결과는 스퍼터링법을 통해 증착된 Bi 박막은 비정질(amorphous) 또는 나노 결정질 구조를 갖게 되고, 이는 박막 내부에서의 캐리어의 평균자유행정을 현저히 감소시키게 되며 결과적으로 매우 미미한 자기저항 효과를 나타내게 된것으로 생각된다. 열처리공정을 거치면서 결정립 성장이 진행되었지만, 결정립의 크기가 전기도금법으로 제작한 것에 비해 작기 때문에 보다 낮은 자기저항 효과가 나타나는 것으로 생각된다.

<38> 도 6은 스퍼터링법으로 제조된 Bi 박막에 대하여 수직방향(perpendicular)으로 자계를 가하면서 상온에서 측정한 열처리 전후의 자기저항(magnetoresistance)의 변화를 보여준다. 전기도금법을 제조된 Bi 박막의 경우와 달리 열처리 전과 후의 자기저항비의 차이가 현저한 것을 볼 수 있다. 스퍼터링법을 이용해 제작한 경우 전기도금을 이용한 것과 달리 시료의 결정구조가 비정질 또는 나노 결정질이기에 때문에 유입된 열에너지에 의한 산란보다 결정구조에 의한 조직경

계면 산란이 주도적이다. 따라서 열처리전의 시료에 대하여 4 K에서 측정한 결과와 마찬가지로 자기저항 효과가 거의 나타나지 않는다. 반면에 열처리후에 측정한 결과는 자기저항비가 최고 600 %( $H = 9T$ )로 전기도금법을 사용해 제작한 시료와 매우 유사한 자기저항 거동을 보이고 있다. 이 같은 결과는 스퍼터링법을 사용해 우수한 특성을 갖는 Bi 박막을 제작 할 수 있으며, 미세패터닝등과 같은 추후 소자공정에 있어 매우 유리하다.

<39> 도 7은 전기도금법으로 제조된 Bi 박막의 두께에 따른 자기저항의 변화를 보여준다. 자기저항은 최대 9 T의 인가자계에서 각 200 %, 420 %, 500 %, 560 %로 나타났다. Bi 박막의 두께가 두꺼울수록 자기저항 효과가 커지는 것을 알 수 있으며, 이는 Bi의 자기저항 효과가 평균자유행정(mean free path) 길이와 밀접한 관계가 있기 때문이다. 즉, 박막의 두께가 두꺼울수록 평균 자유행정이 길어지게 되어 자기저항 효과가 증대되는 것이다. 이를 통해 Bi 박막의 자기저항 효과가 박막의 결정구조와 더불어 두께에 의해서도 영향을 받는 다는 것을 알 수 있다.

<40> 도 8은 전기도금법으로 제작된 20  $\mu m$  두께의 Bi 박막에 대하여 외부자계를 수직(perpendicular), 횡단(transverse), 평행(longitudinal)의 3가지 방향으로 각각 인가하였을 경우에 각각의 자계 방향에 따른 자기저항의 변화를 보여준다. Bi의 자기저항은 측정시 기하학적인 요소(수직, 횡단, 평행)에도 의존한다는 것을 알 수 있다. Bi에서 보여지는 자기저항효과는 OMR 현상으로서 이는 캐리어가 자계 내에서 이동하는 경우 발생하는 로렌츠의 힘(Lorentz force)에 영향을 받으면서 나타나게 된다. 따라서 자계를 평행하게 인가하여 자속밀도(B)가 전류와 같은 방향이 되면 자기저항에 기여하는 로렌츠의 힘이 최소가 되므로, 캐리어의 운동에 큰 영향을 미치지 못하게 된다. 반대로 전류와 자계와의 방향이 수직이 되면 로렌츠의 힘이 최대가 되어 자계를 전류에 평행하게 인가했을 경우 가장 작은 자기저항이 나타나고 수직으로 인가했을 경우 가장 큰 자기저항이 나타나는 것으로 알 수 있다.



<41> 본 발명에서 제조된 자성 반도체는 다양한 소자로의 응용이 가능하다. 도 9는 본 발명의 전기도금법과 스퍼터링법으로 제조된 Bi 박막으로 이용한 자기센서의 구조의 일례를 보여준다. 자기적으로 연한 (magnetically soft) 포화자화 (saturation magnetization) 및 투자율 (permeability) 큰 재료를 flux concentrator (91)로서 그림과 같이 Bi(92)를 양쪽에 붙임으로써 외부자계를 Bi에 집중시키는 효과를 얻는다. 따라서 작은 자계를 감지하는 자기센서로 응용이 가능하다.

<42> 또한, 본 발명에 의한 Bi 박막을 응용하여 자성반도체를 제조하였다. 도 10에서 도시한 바와 같이, 스핀이 주입되고 검출되는 소스(101)와 드레인(102)을 형성하여 스핀분극된 캐리어를 평균자유행정이 긴 Bi 채널영역(105)에 주입하고, 외부자기장에 따른 저항의 변화를 이용하거나 또는 게이트(103)의 전압으로 스핀분극된 캐리어의 세차운동(precession)을 제어하는 방법으로 스핀분극 전계효과 트랜지스터 (spin-polarized field effect transistor, spin FET)로 응용할 수 있다. 참조번호 104 및 106은 각각 기판과 절연층을 나타낸다.

#### 【발명의 효과】

<43> 이와 같이 본 발명에 따르면 종래의 자기저항 재료, 즉 AMR, GMR, CMR 재료와 달리 전기도금법 및 스퍼터링법으로 상온에서 매우 큰 자기저항의 특성을 갖는 Bi 박막을 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 자기센서 및 스핀전계효과 트랜지스터등 각종 스핀전자소자에 응용할 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

상온에서 Bi 용액에 1 - 100 mA 범위의 전류를 인가하여 0.1 - 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착율로 기판에 전기도금에 의하여 Bi 박막을 형성하는 것을 특징으로하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서, 상기 Bi 용액은  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서, 제조된 Bi 박막은 9T의 자계 인가시 상온에서 약 600 %, 4 K에서 80,000 % 이상의 자기저항비를 갖는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 4】**

제1항에 있어서, Bi 박막 증착 전에 전극(working electrode)으로 사용할 Pt 또는 Au 하부층(underlayer)을 50 - 500 Å의 두께로 기판 위에 증착하는 단계를 포함하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 5】**

제1항에 있어서, 상대전극(counter electrode)으로는 탄소(Carbon)를 사용하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 6】**

제1항에 있어서, 제조된 Bi 박막을 진공중에서 250 - 270 °C 의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 7】**

진공챔버 내에서 스퍼터링(sputtering)에 의하여  $0.1 - 10 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착율로 기판에 Bi 박막을 형성하는 것을 특징으로하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 8】**

제7항에 있어서, 9T의 자계 인가시 상온에서 600 %, 4 K에서 30,000 % 이상의 자기저항을 갖는 것을 특징으로 하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 9】**

제7항에 있어서, 제조된 Bi 박막을 진공중에서  $250 - 270^\circ\text{C}$ 의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 Bi 박막 제조방법.

**【청구항 10】**

제1항 또는 제7항에 의한 방법으로 제조된 Bi 박막을 포토리소그래피 또는 전자빔 리소그래피로 메사로 만들고 Bi 메사 양쪽에 포화자화 및 투자율이 큰 자성체를 자속수렴부(flux concentrator)로 사용한 것을 특징으로 하는 자계센서.

**【청구항 11】**

게이트와, 상기 게이트 하부에 형성된 절연층과, 상기 절연층 좌우측에 형성되며 스핀 분극이 큰 자성금속 또는 자성반도체를 사용한 소스 및 드레인 영역과 제1항 또는 제7항에 의한 방법으로 제조된 Bi 박막을 스핀 채널로서 구성되는 스핀전계효과 트랜지스터.

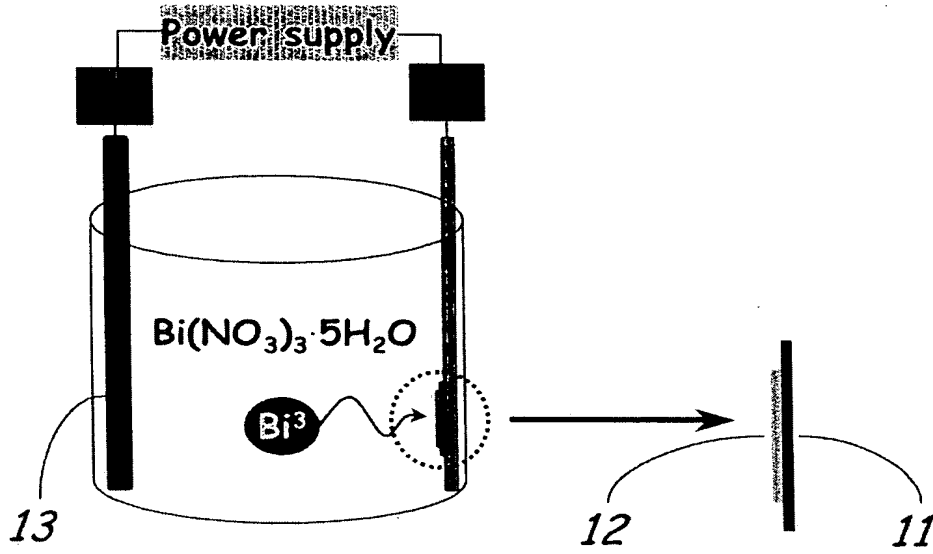
**【청구항 12】**

게이트와, 제1항 또는 제7항에 의한 방법으로 제조되며 상기 게이트 하부에 형성된 Bi 스핀 채널과, 상기 스핀 채널 좌우측에 형성되며 스핀 분극이 큰 자성금속 또는 자성반도체를

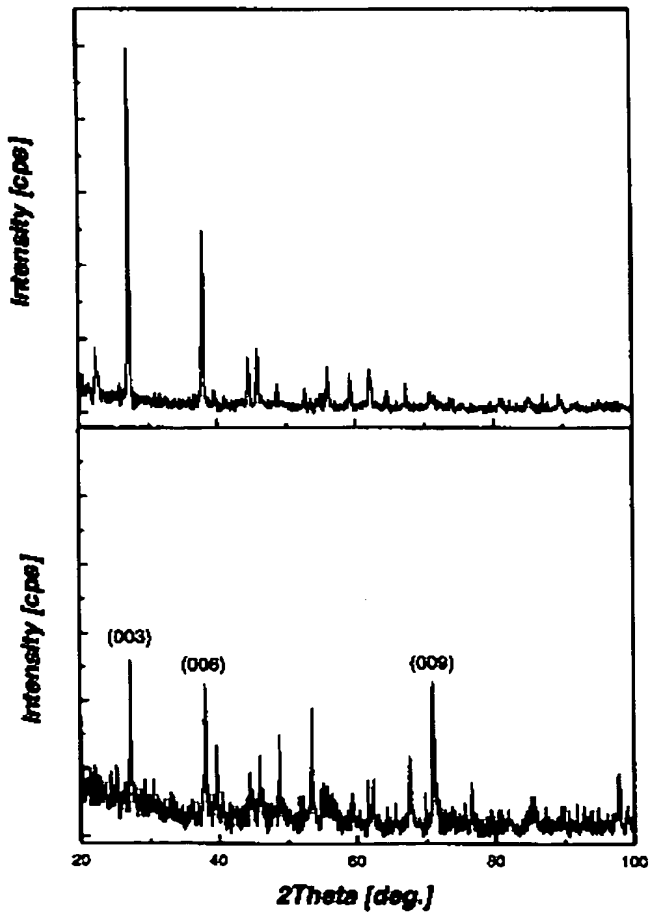
사용한 소스 및 드레인 영역으로 구성되며, 외부자계에 의해 저항을 제어하는 스핀 메모리 소자.

【도면】

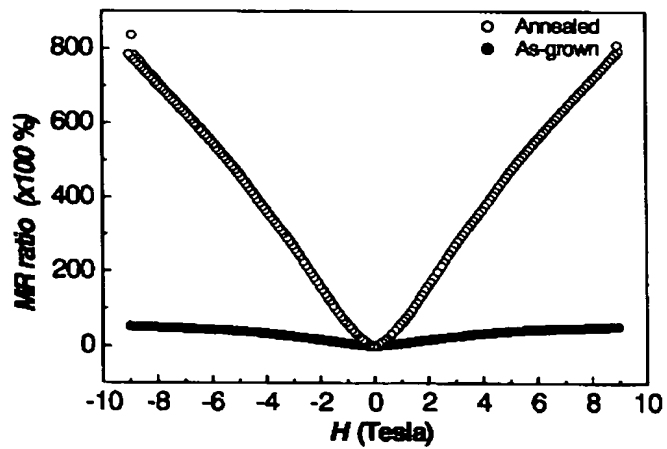
【도 1】



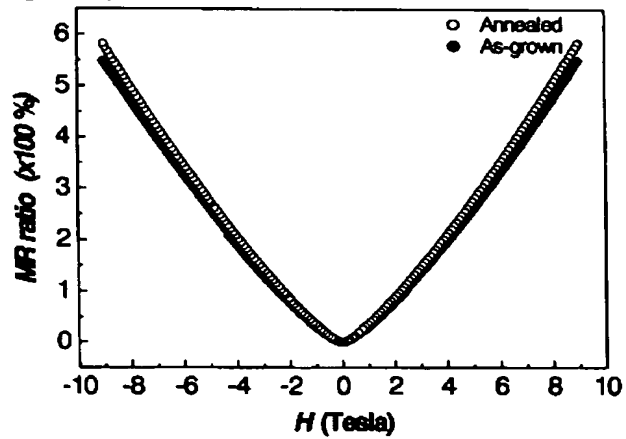
【도 2】



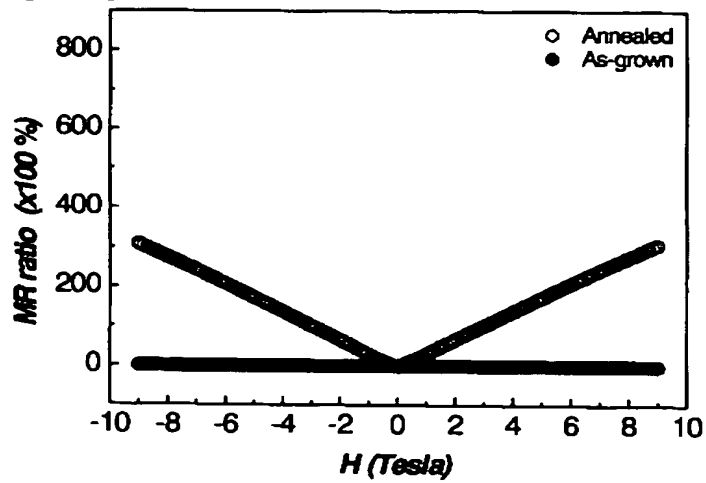
【도 3】



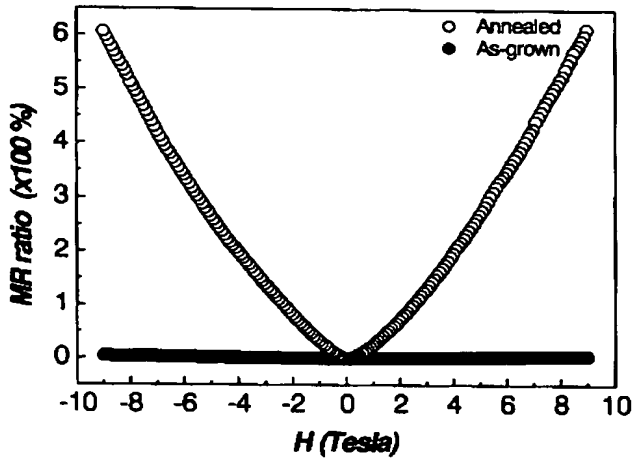
【도 4】



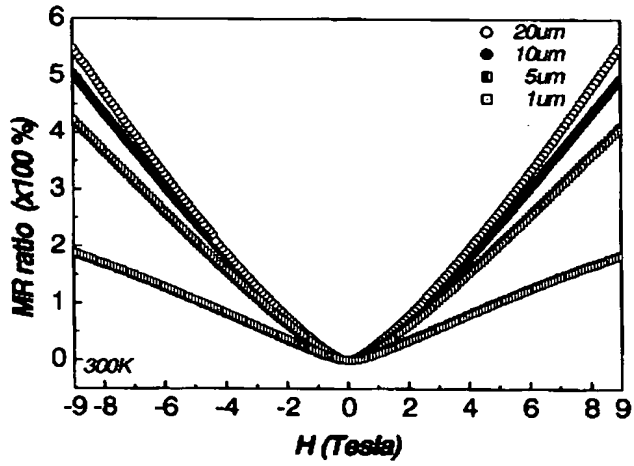
【도 5】



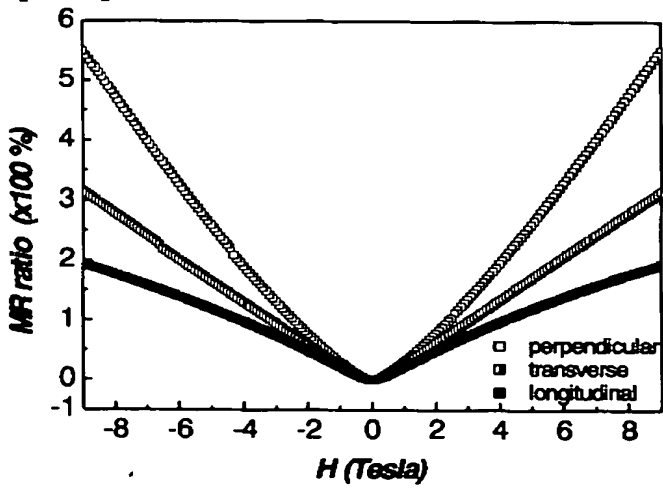
【도 6】



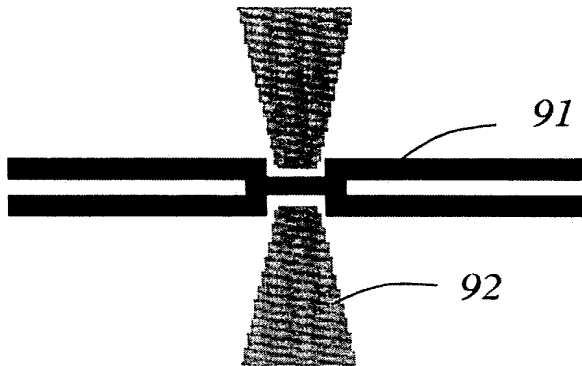
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

